

MANUFACTURE OF POLYALKYLENE OXIDE DERIVATIVE

Publication number: JP3072527

Publication date: 1991-03-27

Inventor: HIGUCHI TOSHIHIKO; OZAWA SHIGEYUKI

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- International:

C08G65/16; C08G65/02; C08G65/04; C08G65/16;
C08G65/28; C08G65/32; C08G65/36; C08G65/37;
C08L71/08; C08L71/02; C08G65/08; C08L71/08; (IPC1-
7): C08G65/16; C08G65/32

- European:

C08G65/26P1; C08G65/36; C08G65/37; C08L71/02

Application number: JP19900093225 19900410

Priority number(s): JP19890114058 19890509

Also published as:



EP0397036 (A)

US5223583 (A)

EP0397036 (A)

EP0397036 (B)

Report a data error here

Abstract of JP3072527

PURPOSE: To obtain a polyalkylene oxide containing terminal unsaturated groups, which comprises a high molecular weight material having a narrow molecular weight distribution undergoes less discoloration, by introducing terminal unsaturated groups into a polyalkylene oxide prepared in the presence of a catalyst comprising a compound metal cyanide complex. CONSTITUTION: In the presence of a catalyst comprising a compound metal cyanide complex, a 3C or higher monooxide is subjected to ring-opening addition polymerization with an initiator, and the terminal hydroxyl groups are converted into unsaturated groups. As the unsaturated group, an allyl group is most desirable. The hydroxyl-terminated polyalkylene oxide obtained by the ring-opening addition polymerization of the monooxide preferably has a molecular weight of at least 4,000 per terminal group. It is desirable that the polyalkylene oxide having unsaturated terminal groups has an average of more than two terminal groups and an average of at least 1.5 unsaturated groups. The reaction of the unsaturated groups of the polyalkylene oxide having unsaturated groups with a hydrosilicon compound having hydrolyzable groups can give a hydrolyzable silyl-terminated polyalkylene oxide which sets then brought into contact with moisture.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 平3-72527

⑦ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 平成3年(1991)3月27日

C 08 G 65/16
65/32

N Q F
N Q F

6917-4 J
6917-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全8頁)

⑨ 発明の名称 ポリアルキレンオキシド誘導体の製造法

⑩ 特 願 平2-93225

⑪ 出 願 平2(1990)4月10日

優先権主張 ⑫ 平1(1989)5月9日 ⑬ 日本(JP) ⑭ 特願 平1-114053

⑮ 発 明 者 堀 口 俊 彦 神奈川県横浜市港南区港南2-24-31
⑯ 発 明 者 小 沢 茂 幸 神奈川県横浜市戸塚区原町121-15
⑰ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑱ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアルキレンオキシド誘導体の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 複合金属シアン化合物触媒触媒の存在下ニシエーターに炭素数3以上のモノエポキシサイドを開環付加重合せ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換することを得ることを特徴とする、不飽和基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。
- (2) モノエポキシサイドを開環付加重合せを得られる水酸基末端ポリアルキレンオキシドが、末端基当たりの分子量4000以上の化合物である、請求項第1項記載の製造法。
- (3) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2を越えら末端基を有し、かつ平均して1.5以上の不飽和基を有する、請求項第1項記載の製造法。
- (4) 複合金属シアン化合物触媒触媒の存在下ニ

シエーターに炭素数3以上のモノエポキシサイドを開環付加重合せ、つづいて分子末端の水酸基を不飽和基に変換し、さらに不飽和基に加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させることを特徴とする、加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。

- (5) モノエポキシサイドを開環付加重合せを得られる水酸基末端ポリアルキレンオキシドが、末端基当たりの分子量4000以上の化合物である、請求項第4項記載の製造法。
- (6) モノエポキシサイドを開環付加重合せを得られる水酸基末端ポリアルキレンオキシドが、平均して2を越えかつ5以下の末端基を有し、分子量2万〜5万の化合物である、請求項第4項記載の製造法。
- (7) 炭素数3以上のモノエポキシサイドが、プロピレンオキシドである、請求項第4項記載の製造法。
- (8) 不飽和基末端ポリアルキレンオキシドが、

- 平均して2を超える末端基を有し、かつ平均して1.5以上の不飽和基を有する、請求項第4項記載の製造法。
- (9) 不飽和末端基ポリアルケンオキシドの末端不飽和基のすべてがアリル基である、請求項第4項記載の製造法。
- (10) ヒドロシリコン化合物が、



ただし、 R^n : 1個の炭化水素基ある

いはハロゲン化炭化水素基

X : 加水分解性基

k : 0, 1あるいは2の数値

で表わされる化合物である、請求項第4項記載の製造法。

- (11) 加水分解性シリル基末端ポリアルケンオキシドが、平均して2を超える末端基を有し、かつ平均して1.5以上の加水分解性シリル基を有する、請求項第4項記載の製造法。
- (12) 請求項第4項記載の方法で製造された加水分解性シリル基末端ポリアルケンオキシド

を反応させて不飽和基末端ポリアルケンオキシドを得る方法ではポリアルケンオキシドの分子量が、3,000を超えると、発生する不飽和モノールの量が増え、実質的な官能基数の低下、分子量分布の拡大をもたらす、目的とする低分子組成物を得る事はできない。

これらの問題を解決する目的として特開昭59-149787による方法が提案されたがポリオキシアルケン同士の分子鎖延長反応という複雑な反応工程を要する、分子量分布が広がるなどの点で不十分なものであった。さらにこの方法は単純なポリアルケンオキシドの製造に限られ、末端基が3以上のポリアルケンオキシドを製造することはできない。

又特開昭 81-215622によって有機アルミニウム化合物とポリフィンを反応させて得られる錯体錯体を用いてリビング重合により高分子量で分子量分布の狭いポリアルケンオキシドの重合を行い、末端不飽和基含有ポリアルケンオキシドを得る方法が提案されて

を低分子成分とする低分子組成物を製造する。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は不飽和基末端ポリアルケンオキシドの製造法、および加水分解性シリル基末端ポリアルケンオキシドの製造法に関する。

【従来の技術】

末端に不飽和基を有するポリアルケンオキシドはそれ単独で反応反応をおこし、弾性材料として用いる事ができる。又末端不飽和基の反応を利用して加水分解性シリル基などの他の官能基を導入する事によって非常に柔軟な低分子組成物を得ることもできる。

上記いずれの場合でも、低分子組成物を得るためには、ポリアルケンオキシドとして高分子量体を用いる必要がある。しかしながら従来の技術では、XOHの様なアルカリ性基を用いてポリアルケンオキシドの重合を行い、末端のアルコキシド基とアリルクロライドなどの不飽和基含有官能基ハロゲン化合物とを反応させる。

しかしながら触媒として用いられる金属錯体錯体錯体の影響でポリアルケンオキシドが着色するなどの問題点があり、実質的には解決できない。

【問題点を解決するための手段】

本発明者等は、前述の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、複合金属シアン化錯体錯体錯体を用いて重合したポリアルケンオキシドに末端不飽和基を導入する事によって、高分子量体で分子量分布が狭く、しかも着色率が少ない、実用性の高い末端不飽和基含有ポリアルケンオキシドが得られる事をみいだした。

すなわち本発明は

複合金属シアン化合物錯体錯体の存在下ニジェーターに炭素数3以上のモノエポキシドを誘引付加重合させ、つづいて分子末端の水素基を不飽和基に変換することを特徴とする、不飽和基末端ポリアルケンオキシドの

製造法。

複合金属シアン化物錯体酸の存在下イニシエーターに炭素数3以上のモノエボキサイドを開鎖付加重合させ、ついで分子末端の水基を不飽和基に変換し、さらに不飽和基に加水分解性を有するヒドロシリコン化合物を反応させることを特徴とする、加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの製造法。

を提供するものである。

本発明で用いられる炭素数3以上のモノエボキサイドとしては、プロピレンオキシド、1,2-エプタレンオキシド、2,3-エプタレンオキシド、エピクロルヒドリンなどの炭素数3以上の脂肪族アルキレンオキシド、ステレンオキシドのような芳香族アルキレンオキシドなどを挙げることができるが、脂肪族アルキレンオキシドが好ましく、特にプロピレンオキシドが好ましい。また、比較的少量のエチレンオキシドをプロピレンオキシドなどと組み合わせて重合させるこ

ともできる。

本発明で用いられるイニシエーターとしては多価アルコール、多価フェノール、多価カルボン酸などの多価活性水素含有化合物、目的物よりも低分子量のそのモノエボキサイド付加物、不飽和アルコール、不飽和フェノール、不飽和カルボン酸などの不飽和基含有活性水素含有化合物、目的物よりも低分子量のそのモノエボキサイド付加物などが用いうる。多価活性水素含有化合物としては2～8価の多価アルコールが好ましい。特に、3～4価の多価アルコール、2価アルコールと3～8価の多価アルコールとの混合物等が好ましい。不飽和基含有活性水素含有化合物としては特にアリルアルコールが好ましい。

本発明における複合金属シアン化物錯体は下記公知例に示されているように下記一般式(1)の構造を有すると考えられる。

公知例：USP3278457, USP3275458

USP3278459, USP3427255

USP3427354, USP3427355

USP3639506, USP3941849

USP4255156, USP4473560

USP4721818, 特開昭53-275258

$N_0[M'_a(CN)_p]_x(H_2O)_y(R)_z$ (1)

ただし、MはZn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Al(III), Sr(II), Mn(II), Cr(III), Cu(II), Sn(II), Pb(II), Mo(IV), Mo(VI), V(IV), V(V)などであり、M'はFe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(III), Cr(IV), Mn(II), Mn(III), Ni(II), V(IV), V(V)などであり、Rは有機配位子であり、a, b, xおよびyは、金属の原子価と配位数により変わる正の整数であり、cおよびdは金属の配位数により変わる正の整数である。

一般式(1)におけるMはZn(II)が好ましく、M'はFe(II), Fe(III), Co(II), Co(III)などが好ましい。有機配位子としては、たとえばケトン、エーテル、アルデヒド、エステル、アルコール、アミドなどがある。

上述のごとく一般式(1)で表わされる複合金属シアン化物錯体は、金属錯体M_a(M, aは上述と同様、XはMと塩を形成するアニオン)とポリシアンメタレート(塩)2, [M'_a(CN)_p]_x (M', x, pは上述と同様、Zは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属など、a, pはZ, M'の原子価と配位数により決まる正の整数)のそれぞれの水溶液または水と有機溶剤の混合溶液の溶液を混合させ、得られた複合金属シアン化物に有機配位子Rを添加させた後、余分な塩類および有機化合物Rを除去することにより製造される。

ポリシアンメタレート(塩)2, [M'_a(CN)_p]_xは、Zには水素やアルカリ金属をはじめとする種々の金属を使用しうるが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましい。特に好ましくは通常のアルカリ金属塩、即ちナトリウム塩とカリウム塩である。

本発明における上記のような複合金属シアン

化樹脂を除く場合を用いてポリアルキレンオキシドを製造すると、不飽和モノオールの含量の少ない極めて高分子量の水酸基末端ポリアルキレンオキシドを製造することが可能である。この水酸基末端ポリアルキレンオキシドはまた分子量分布が極めて狭いという特徴も有している。

本発明においては、前記イニシエーター上に配位金属塩シアン化物錯体錯体を用いて、まずモノエポキシサイドの開環重合を行い末端に水酸基を含有したポリアルキレンオキシドを製造する。得られるポリアルキレンオキシドは、前記イニシエーターの官能基数に応じた数の水酸基を末端に有する高分子量のポリアルキレンオキシドである。具体的には、例えば、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレンテトラオール、ポリオキシプロピレンジオールモノアリルエーテルなどである。これらのポリアルキレンオキシドは、2種以上の混合物であってもよい。このポリアルキレンオキシドの末端基当た

りの分子量は、2000以上、特に4000以上が好ましい。また、末端基の数は2～8、特に2～6が好ましい。分子量（末端基当りの分子量×末端基の数）は、1.5万～3万、特に2万～5万が好ましい。さらに、このポリアルキレンオキシドから誘導される後述の樹脂体の硬化性の面から、末端基の数は2を越えることがより好ましい。即ち、末端基数の2ポリアルキレンオキシドが高分子量となる極硬化性の樹脂点融分子量が大きくなるため硬化物の伸びは大きくなるが強度等の機械的物性が不十分となるおそれがある。従って、末端基数を2を越えるポリアルキレンオキシドを使用することによって、解鎖点を導入しておくことが好ましい。よって特に、ポリアルキレンオキシドとしては2.3～4の末端基を有するポリアルキレンオキシドが好ましい。

上記水酸基末端ポリアルキレンオキシドを製造した後、次いで水酸基末端に不飽和基を導入して不飽和基末端ポリアルキレンオキシドを製

造する。不飽和基末端ポリアルキレンオキシドにおける1分子当たりの平均の不飽和基の数は、1.3以上、特に1.5～6が好ましい。最も好ましくは、2.1～4である。なお、不飽和基以外の末端基が残っているもよい。

造する。

水酸基末端に不飽和基を導入する方法としては、例えば以下の方が具体的に例示しようがそれらの方法のみに限定されるものではない。

(a) 末端水酸基をアルカリ金属またはアルカリ金属化合物と反応させてアルコキシド基に変換し、ついで末端不飽和基を有する活性ハロゲン化合物と反応させる。

(b) 末端官能基として不飽和基1つと水酸基を1つ持つ場合には水酸基をアルコキシド基に変換した後、多価ハロゲン化合物を用いて2置換もしくは多置換する事によって末端不飽和基含有ポリアルキレンオキシドが得られる。

不飽和基としては、アルケニル基が好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。アルケニル基としては、アリル基、イソプロピル基、1-ブチニル基などの炭素数8以下のアルケニル基が好ましく、アリル基が最も好ましい。アルケニル基はエーテル保護基原子を介してポリアルキレンオキシド鎖に結合する。

不飽和基末端ポリアルキレンオキシドは、それ自身を硬化性樹脂の硬化成分として利用できる。さらにまた、末端不飽和基を加水分解性シリル基に変換した加水分解性シリル基末端ポリアルキレンオキシドの原料として使用できる。不飽和基を加水分解性シリル基に変換する方法としては、不飽和基に加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させる方法が用いられる。この際触媒として揮発性金属系触媒を使用することが好ましい。揮発性金属系触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウムなどの金属、塩化白金酸などの金属化合物、白金-オレフィン錯体などの金属錯体化合物等がある。

ヒドロシリコン化合物としては下記式(2)で

表わされる化合物が好ましい。



ただし、 R' : 1個の炭化水素基ある

いはハロゲン化炭化水素基

X' : 加水分解性基

k : 0、1あるいは2の整数

R' としては、アルキル基やアリール基が適当であり、炭素数6以下のアルキル基が好ましい。最も好ましくは炭素数3以下のアルキル基である。ハロゲン化炭化水素基としては、塩素原子あるいはフッ素原子を1以上有する上記の炭素数のアルキル基が好ましい。 X' としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、ケトキシメート基などの加水分解性基である。好ましくは、メトキシ基やエトキシ基などの炭素数4以下のアルコキシ基、アセトキシ基などのアシルオキシ基、アセトキシメート基やシメチルケトキシメート基などのケトキシメート基、 R, X -メチルアミノ基、 N -メチルアセトア

加水分解速度は大気湿度、槽内温度、加水分解性基の種類によって変わってくる。したがって使用条件に応じて、適切な加水分解性基を選択することが好ましい。又、この硬化後の加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドは溶解時においては、乾燥 N_2 中におくなど密閉水分との接触を避けなければならない。

硬化反応においては、硬化促進触媒を使用してもよしなくてもよい。硬化促進触媒としてはアルキルチタン酸塩、有機遷移チタン酸塩、オクタル酸銅およびジブチルジラウレート等のごときカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン・2-エチルヘキサノール等の叔性アミン塩；ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。より好ましくは、この触媒を加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドに対し、0.01~5wt%配合する。

本発明における加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドには更に必要であれば触媒剤、充填剤、可塑剤、チレ止め剤、増粘剤な

ミド基などがある。特に好ましい加水分解性基は、メトキシ基やエトキシ基である。なお、 X' としてまず塩素原子のような加水分解性基を有するヒドロシリコン化合物を反応させた後、その加水分解性基を他の加水分解性基に変換して目的とする加水分解性基を有する加水分解性基シリル基とすることもできる。

得られた加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドにおける1分子当たり平均の加水分解性基シリル基の数は、1.5以上有することが好ましい。より好ましくは、1.5以上、特に2.1~4である。

本発明における加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドは水分と接触すると縮合反応により3次元化して硬化する。硬化機構はまず加水分解性基 X' が水酸基と置換され次いでこのSiOH基同士が縮合して縮合を生じ、シロキサン結合(Si-O-Si)が形成されるか又はSiOH基とSi X' 基との反応によってシロキサン結合と H_2 が形成されて硬化するかのどちらかである。

どを含ませてもよい。触媒剤としてはカーボンブラック、焼炭素シリカなどが、充填剤として炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカなどが、可塑剤としてはジブチルアセテート、ジブチルアセテート、ジブチルアセテート、増粘パラフィン及び石油系可塑剤などが、原料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料及びフクロシアニンブルー、フクロシアニグリーンなどの有機顔料が、チレ止め剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水溶性シリカ、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、酸付シリカなどがあげられる。増粘剤としては、前記ヒドロシランの水素原子が加水分解性基あるいはアルキル基に変換された化合物、例えばメチルトリメトキシシランやテトラエトキシシランがある。

本発明の加水分解性基シリル基末端ポリアルキレンオキシドを含む無機硬化性樹脂組成物は、塗塗料、接着剤、密封剤等の被覆組成物およびシーリング組成物またはこれ等の組成物と

して好適に使用することができる。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[実施例]

実施例 1

アリルアルコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、片末端不飽和含有ポリプロピレンオキシドを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて、末端の水酸基を不飽和基に変換した。

得られた不飽和基末端ポリアルケンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は 11,800、分子量分布 (M_w/M_n) は、1.10であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルケンオキシド 1 モルに塩化白金酸の存在下メチルジメチルシラン 2 モル反応させ、1

モル当り平均 2 個のアリル基を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて両末端の水酸基を不飽和基に変換した。得られた不飽和基末端ポリアルケンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は 14,800、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.10 であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルケンオキシド 1 モルに塩化白金酸の存在下メチルジメチルシラン 2 モル反応させて、1 分子当たり平均 2 個のメチルジメチルシリル基を有する加水分解性高シリル基末端ポリアルケンオキシドを得た。得られた加水分解性高シリル基末端ポリアルケンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は 13,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.10 であった。

得られた加水分解性高シリル基末端ポリアルケンオキシド 100 重量部に硬化触媒としてジブチルジラウレート 1 重量部を混合し、この組成物を大気に暴露し大気中の水分に

分子当たり平均 2 個のメチルジメチルシリル基を有する加水分解性高シリル基末端ポリアルケンオキシドを得た。得られた加水分解性高シリル基末端ポリアルケンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は 13,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.10 であった。

得られた加水分解性高シリル基末端ポリアルケンオキシド 100 重量部に硬化触媒としてジブチルジラウレート 1 重量部を混合し、この組成物を大気に暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の 50% モジュラスは 2.5 kg/cm²、引張り強度は 2.0 kg/cm²、切断強度は 180% であった。

実施例 2

分子量 1,000 のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール

より硬化させた。硬化物の 50% モジュラスは 2.0 kg/cm²、引張り強度は 1.5 kg/cm²、切断強度は 150% であった。

実施例 3

分子量 1,000 のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて水酸基を不飽和基に変換し、1 分子当たり平均 3 個のアリル基を有する不飽和基末端ポリアルケンオキシドを製造した。得られた不飽和基末端ポリアルケンオキシドの数平均分子量並びに分子量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子量は 24,300、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.20 であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルケンオキシド 1 モルに塩化白金酸の存在下メチルジメチルシラン 2.3 モル反応させ

て、1分子当たり平均2.3個のメチルシメトキシシリル基を有する加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシドを得た。得られた加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシドの数平均分子重量並びに分子重量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子重量は25,000、分子重量分布 (M_w/M_n) は1.20であった。

得られた加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシド100重量部に硬化剤としてジブチルジラウレート1重量部を混合し、この組成物を大気中暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の50%モジュラスは1.3 Kg/cm^2 、引張り強度は9.1 Kg/cm^2 、破断伸度は140%であった。

実施例4

分子重量1,000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート塩酸にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を

ジブチルジラウレート1重量部を混合し、この組成物を大気中暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の50%モジュラスは2.1 Kg/cm^2 、引張り強度は10.3 Kg/cm^2 、破断伸度は116%であった。

実施例5

分子重量1,000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート塩酸にてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて水酸基を不飽和基に置換し、1分子当たり平均3個のアリル基を有する不飽和基末端ポリアルケレンオキシドを製造した。得られた不飽和基末端ポリアルケレンオキシドの数平均分子重量並びに分子重量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子重量は34,700、分子重量分布 (M_w/M_n) は1.22であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリ

アルケレンオキシドを加え、メタノールを除去した後、アリルクロライドを加えて水酸基を不飽和基に置換し、1分子当たり平均3個のアリル基を有する不飽和基末端ポリアルケレンオキシドを製造した。得られた不飽和基末端ポリアルケレンオキシドの数平均分子重量並びに分子重量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子重量は24,800、分子重量分布 (M_w/M_n) は1.20であった。

上記末端がアリル基である不飽和基末端ポリアルケレンオキシド1モルに塩化白金酸の存在下メチルシメトキシシラン3モル反応させて、1分子当たり平均3個のメチルシメトキシシリル基を有する加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシドを得た。得られた加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシドの数平均分子重量並びに分子重量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子重量は25,100、分子重量分布 (M_w/M_n) は1.20であった。

得られた加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシド100重量部に硬化剤として

アルケレンオキシド1モルに塩化白金酸の存在下メチルシメトキシシラン3モル反応させて、1分子当たり平均3個のメチルシメトキシシリル基を有する加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシドを得た。得られた加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシドの数平均分子重量並びに分子重量分布をGPCにて分析した結果、数平均分子重量は35,100、分子重量分布 (M_w/M_n) は1.23であった。

得られた加水分解性シリル基末端ポリアルケレンオキシド100重量部に硬化剤としてジブチルジラウレート1重量部を混合し、この組成物を大気中暴露し大気中の水分により硬化させた。硬化物の50%モジュラスは0.8 Kg/cm^2 、引張り強度は7.3 Kg/cm^2 、破断伸度は186%であった。

【発明の効果】

以上示した様に、重合金属シアン化物錯体触媒を用いて重合したポリアルケレンオキシドを用いる事によって末端不飽和基を有する高分子

量で分子量分布の狭いポリアルケンオキシドを周囲で実用的な方法で得られる事が本発明によって明らかとなった。また、この不飽和基を加水分解ポリアルケンオキシドの不飽和基を加水分解性基シリン基に交換することにより、水分の存在下に硬化しうる硬化性樹脂が得られる。この硬化性樹脂の硬化物は優れた物性を有し、シーリング剤等として有用である。

代理人 内 田 明
代理人 野 亮 一
代理人 安 西 寛 夫

習 題

3. 特徴式の数値

- [illegible]

- (10) 加水分解性シリル基を有するアルケンオキシドが、平均して3以上の水酸基を有し、かつ平均して1.5以上の加水分解性シリル基を有する、富集項に分類される製造物。
- (11) 加水分解性シリル基を有する製造物に製造された加水分解性シリル基を有するアルケンオキシドを添加物とする系硬化性材料組成物。